

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 05045319
PUBLICATION DATE : 23-02-93

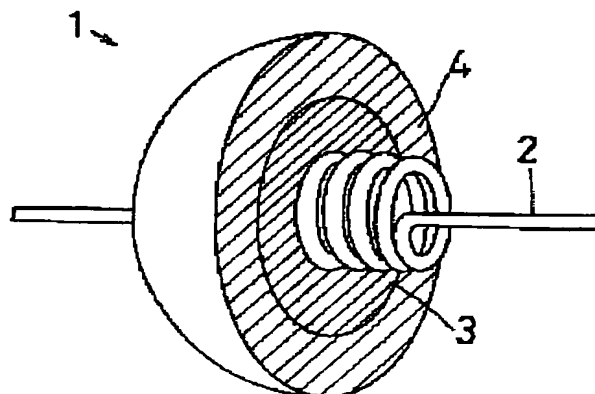
APPLICATION DATE : 21-08-91
APPLICATION NUMBER : 03208375

APPLICANT : NEW COSMOS ELECTRIC CORP;

INVENTOR : MIHASHI HIROKAZU;

INT.CL. : G01N 27/12

TITLE : SEMICONDUCTOR TYPE AMMONIA
GAS SENSOR



ABSTRACT : PURPOSE: To improve sensitivity and selectivity for ammonia gas by providing a metal oxide semiconductor wherein a specified amount of a specified oxide is added into a tin oxide semiconductor whose valence is controlled.

CONSTITUTION: A sensor 1 is constituted by providing a metal oxide semiconductor part 3 of tin oxide on a platinum-wire coil 2 as a detecting electrode and providing a catalyst layer 4 at the outer layer side of the part 3. The semiconductor part 3 is formed by impregnating the sintered body of the tin oxide with ammonium vanadate, lanthanum nitrate and aqueous solution of lead nitrate so that the rates with respect to the tin oxide become 0.5-5mol%, 0.1-3mol% and 0.05-2mol respectively. Thus, the sensitivity for ammonia and the selectivity of gas for hydrogen, carbon monoxide, hydrocarbon and the like are improved. The catalyst layer 4 is formed by adding the aqueous solution of ammonium tungstate (oxide of molybdenum both) into the powder of alumina by an impregnating method so that 0.1-5mol% is obtained. Thus, the erroneous detection of alcohol can be eliminated.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-45319

(43)公開日 平成5年(1993)2月23日

(51)Int.Cl.⁵

G 0 1 N 27/12

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 7363-2J

審査請求 未請求 請求項の数4(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-208375

(22)出願日 平成3年(1991)8月21日

(71)出願人 000190301

新コスモス電機株式会社

大阪府大阪市淀川区三津屋中2丁目5番4号

(72)発明者 三橋 弘和

大阪府大阪市淀川区三津屋中2丁目5番4号 新コスモス電機株式会社内

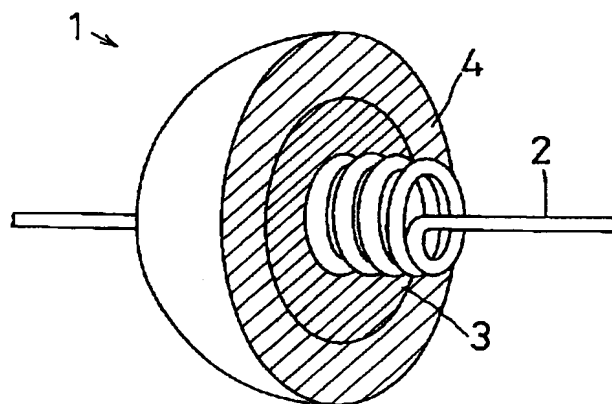
(74)代理人 弁理士 北村 修

(54)【発明の名称】 半導体式アンモニアガスセンサ

(57)【要約】

【目的】 アンモニアガスに対して感度が高いとともに、他のガスとの選択性に於いて優れたアンモニアガスセンサを得ること。

【構成】 原子価制御された酸化スズ半導体に、バナジウム、ランタン、鉛の夫々の酸化物を添加物として添加した金属酸化物半導体部3を設けたものとする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 原子価制御された酸化スズ半導体に、バナジウム、ランタン、鉛の夫々の酸化物を添加物として添加した金属酸化物半導体部(3)を設けた半導体式アンモニアガスセンサ。

【請求項2】 前記金属酸化物半導体部(3)の外周部に、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、ゼオライトの中から選択された少なくとも1種を担体とする担体層を設け、前記担体層にタングステンの酸化物もしくはモリブデンの酸化物の一方もしくは両方を担持物として担持させた触媒層(4)を設けた請求項1記載の半導体式アンモニアガスセンサ。

【請求項3】 前記金属酸化物半導体部(3)に於ける前記酸化スズ半導体に対する前記添加物の割合が、前記バナジウムについて0.5~5mol%、前記ランタンについて0.1~3mol%、前記鉛について0.05~2mol%である請求項1記載の半導体式アンモニアガスセンサ。

【請求項4】 前記触媒層(4)に於ける前記担持物の前記担体に対する割合が、0.1~5mol%である請求項2記載の半導体式アンモニアガスセンサ。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は、半導体式アンモニアガスセンサに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、この種のアンモニアを検知するセンサとしては、隔膜電極を用いた電解方式のもの、アンモニアイオン電極を用いたもの、pH電極を用いたもの等があるが、何れも電解液等液体を用いるため、装置が大型、複雑となり、液の補充、交換等の保守管理を頻繁に行わなければならない等の問題があった。また乾式の半導体式ガスセンサとしては原子価制御された酸化スズ半導体にPdを添加したセンサがあるが、アンモニアに対する感度が低く、水素、一酸化炭素、炭化水素等に対する選択性が悪いという欠点があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本願の目的は酸化スズ半導体を用い、アンモニアガスに対して高感度であり、かつ、水素、一酸化炭素、炭化水素等に優れたガスの選択性を有する半導体式ガスセンサを得ることにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するための本発明による半導体式アンモニアガスセンサの特徴構成は、原子価制御された酸化スズ半導体に、バナジウム、ランタン、鉛の夫々の酸化物を添加物として添加した金属酸化物半導体部を設けたことにあり、その作用・効果は次の通りである。

【0005】

【作用】つまり、本願の半導体式アンモニアガスセンサ

の基本的構成は従来の半導体式のガスセンサの構成にはほぼ等しく、原子価制御された酸化スズ半導体に添加物を添加した金属酸化物半導体部が主な構成部となっている。ここに、検知対象のガス(具体的にはアンモニアガス)が吸着すると、この部位の電気伝導度・熱伝導度等が変化し、これを電気的に取り出すことによりガスの検出が可能となる。ここで、本発明のアンモニアガスセンサにおいてはバナジウムによりアンモニアガスに対する感度が高くなっており、ランタン、鉛によって水素、一酸化炭素、炭化水素ガス等の他のガスに対する選択性を良好させている(実施例に示す実験結果参照)。

【0006】

【発明の効果】従って、半導体式のガスセンサの金属酸化物半導体部に、バナジウム、ランタン、鉛を添加することにより、アンモニアガスに対して感度が高いとともに、他のガスとの選択性に於いて優れ、実用上問題のないアンモニアガスセンサが得られた。さらにこのセンサは、従来の半導体式ガスセンサの構成をほぼそのまま踏襲したものであるため、構造が簡単で、保守・点検も非常に簡単なものとなっている。

【0007】さらに上記の構成において、前記金属酸化物半導体部の外周部に、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、ゼオライトの中から選択された少なくとも1種を担体とする担体層を設け、この担体層にタングステンもしくはモリブデンの酸化物の一方もしくは両方を担持物として担持させた触媒層を設けたものとする、この触媒層において、アルコールは脱水反応を受け、このアンモニアガスセンサに於けるその感度の低いエチレンに変換され、このセンサがアルコールを検知することはなくなり、アルコールに対する選択性も向上することが可能である。

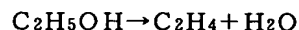
【0008】

【実施例】以下に本願の半導体式アンモニアガスセンサの実施例を図面に基いて説明する。説明にあたっては、センサの構造、センサの製作方法、センサの使用形態とその性能、センサにおける添加物の配合割合と感度特性、触媒層とその感度特性の順に説明する。

【0009】〔センサの構造〕図1に本願の半導体式アンモニアガスセンサ1が示されている。図においては、このセンサ1の内部構成を示すために一部が断面で表示されている。図示するように、このセンサ1は、白金線コイル2上に酸化スズの金属酸化物半導体部3を備えたものであり、さらにこの金属酸化物半導体部3の外層側に触媒層4を設けたものである。さらに詳細に各部位について説明すると、金属酸化物半導体部3は酸化スズの焼結体で形成されるとともに、この焼結体にバナジウム、ランタン、及び鉛の酸化物が添加されている。ここで、バナジウム酸化物の役割はアンモニアに対する感度を良好させることであり、ランタン酸化物、鉛の酸化物のそれはアンモニア以外のガスに対するアンモニアガス

の選択性を良好させることである。

【0010】次に触媒層4について説明すると、この層4はアルミナを担体とする担体層に、タングステン酸化物を担持物として担持させたものである。このタングステン酸化物によりアルコールは分解（いわゆる酸性金属酸化物によるアルコールの分子内脱水反応と呼ばれるもの）を受ける。この化学反応式を以下に示す。



【0011】この反応は比較的高温（300℃程度以上）で起こるものであり、このときエチレンが生成されるが、このガスに対する本願のアンモニアガスセンサの感度は低く、これが誤検出されることはない。従って本願のアンモニアガスセンサにおいてはアルコールを誤検出することなく、この触媒層4がこの役割を担う。

【0012】〔センサの製作方法〕以下にアンモニアガスセンサの作成過程を順を追って説明する。

（イ） 四塩化スズを用い、一定濃度の水溶液を調整し、所定量の塩化アンチモンを添加する。この水溶液にアンモニア水を滴下して得た水酸化スズの沈殿物を乾燥後、電気炉で700℃で2時間焼成して、酸化スズを得る。これを粉砕して微粉末とし水で練ってペースト状としこのペーストをガスセンサの検出電極としての貴金属コイル（具体的には白金）へ付着させる。

（ロ） バナジウムはバナジン酸アンモニウム、ランタンは硝酸ランタン、鉛は硝酸塩の水溶液を、前述の酸化スズに対して、バナジウムにおいては0.5～5mol%（最適添加量2mol%）に、ランタンにおいては0.1～3mol%（最適添加量1mol%）、鉛においては0.05～2mol%（最適添加量0.5mol%）になるように調整して、それぞれ1種づつ又は混合液を焼結体に含浸する。さらに、これを室温で乾燥後600℃で1時間加熱し、それぞれの酸化物を得る。以上の工程において、金属酸化物半導体部3の作成が完了する。

【0013】（ハ） 次に触媒層4の作成にあたっては、この触媒層はアルミナの粉末にタングステン酸アンモニウムの水溶液を含浸法によりアルミナの粉末に対して0.1～5mol%（最適添加量2mol%）になるように添加した後、乾燥後、電気炉で700℃で2時間焼成する。これを粉砕し、水で練ってペースト状とし前述の金属酸化物半導体部表面全周に塗布する。さらに室温で乾燥後、600℃で1時間加熱し、焼結させ形成する。

【0014】〔センサの使用形態とその性能〕以下に上記のようにして作成されたアンモニアガスセンサの使用形態及びその性能について説明する。

〔センサ回路〕このアンモニアガスセンサは、図2に示されるホイーストン回路5に組み込まれて使用される。図中直列抵抗5aはこのアンモニアガスセンサ1のための負荷抵抗としてこれに直列に接続された抵抗であり、

抵抗5b、5cはこの回路の基準電位を定めるため互いに直列に接続された基準抵抗である。アンモニアガスセンサ1と直列抵抗5aは他の基準抵抗5b、5cに対して電源5dに関し並列とされ、抵抗の中間点A、Bの間の電位差により、このアンモニアガスセンサの出力を電圧（mV）の形で得ることができる。

【0015】〔性能説明〕

（イ） 以下に本願の半導体式アンモニアガスセンサ（適正添加量 バナジウム：2mol%、ランタン：1mol%、鉛：0.5mol%、触媒層のタングステン：2mol%を添加）1のアンモニア感度とセンサ動作温度との関係について説明する。この関係が図3に示されており、同図においてはアンモニア（50ppm）及び水素、イソブタン、エチレン、エタノール（各50ppm）に対する感度が示されている。同図からも明らかのように、このアンモニアガスセンサのアンモニアに対する感度は、400℃付近で最も高く、それ以上の温度域においては次第に低下している。一方他のガスにおいては、概して温度の上昇とともに感度も低くなっている。図4においてさらに詳細に説明するが、このセンサにおけるアンモニアと他のガスとの選択性は十分に満足できるものである。即ち、水素、イソブタン、エチレン、エタノールに対する感度は、ほぼ300℃をこえた温度範囲では、感度が十分に抑えられている。

【0016】（ロ） 次に本願のセンサ（適正添加量 バナジウム：2mol%、ランタン1mol%、鉛：0.5mol%、触媒層 タングステン：2mol%を添加）の感度とガス濃度との関係について説明する。この関係が図4に示されており、その検知温度は、図3でセンサ1が最大感度に近い400℃である。アンモニア及び水素、イソブタン、メタン、一酸化炭素、エタノールに関するデータが示されている。図からも明らかのようにアンモニアガスに対しては、非常に高感度であるとともに、そのガス濃度に対して良好な線形性を保っている。また、他の検知対象ガスに対して充分な選択性を示している。

【0017】（ハ） 次にセンサ（適正添加量 バナジウム：2mol%、ランタン1mol%、鉛：0.5mol%、触媒層のタングステン：2mol%を添加）1のアンモニアガスに対する時間応答曲線（NH₃20ppm）について説明する。この関係が図5に示されており、センサ温度は400℃、アンモニア濃度は20ppmである。結果、応答が速く、また回復も同様に速いことがわかる。90%応答は10sec程度であり、実用上望ましい特性を有している。

【0018】さて、発明者らは上述の実施例の他に、金属酸化物半導体部に於ける添加物としてランタンの添加をおこなわなかったものについても試験をおこなった。結果ランタンを添加したもの、添加しないものとを比較すると、本願のもののほうが、高温域において高感度

なものであった（添加しないものが最高感度を示すのは340℃付近）。この条件により、触媒層を備えた本願のような構成のセンサは、添加しないものより作動温度が高温となるため、アルコールの分解が促進され、このガスに対する選択性を増すことができる利点をそなえている。さらにこのように作動温度が高温であると、検知ガスに対する応答性が高い利点をも備えることとなる。また、ランタンを添加したものと、しないものとを比較すると、ランタンを添加した本願のもののほうが、水素に対する選択性が向上する結果が得られた。

【0019】〔センサにおける添加物の配合割合と感度特性〕以上の説明においては、本願の最適実施例としてのアンモニアガスセンサ1（金属酸化物半導体部3に添加物（3種）を加え、触媒層4を設けたもの）の性能について説明したが、以下に夫々の添加物の本願の半導体アンモニアガスセンサに於ける役割を明らかにする実験例を説明する。

(イ) バナジウム

白金コイル2上に酸化スズの金属酸化物半導体部3を設けたもの（第一試験センサ）に、単に添加物としてバナジウムを添加の第二試験センサに於ける、添加量と感度（最高感度を100とした。）の関係が、図6に示されている。ここで、センサ動作温度は380℃である。結果、図からも明らかなように、アンモニアに対する感度が最も高いのはバナジウムの添加量が約2mol%の場合である。さて、この最高感度（2mol%）に対してアンモニアに対する感度が60%となるバナジウムの添加量の範囲（0.5～5mol%）が、ほぼ本願の半導体式アンモニアガスセンサ1が有効な範囲である。いっぽう、このままの構造（バナジウムのみを添加したもの）では他のガスに対する選択性が悪く、他のガスの併

存下においてはこれを誤検出する場合もあった。

【0020】引き続いて、金属酸化物半導体の添加物としてのランタン、鉛及び触媒層に於けるタングステンの添加量について説明する。まず、これらの添加量の検討にあたりその判断基準となるデータの整理手法について説明する（これらの添加物はセンサの選択性に影響を与えるため、以上に説明した手法とは別の整理手法を採用する）。

【0021】整理手法

10 感度は下記の式で定義する。

$$\Delta V(\text{NH}_3) = V_g(\text{NH}_3) - V_a$$

ここで、 V_a は清浄空気中での出力電圧であり、 $V_g(\text{NH}_3)$ は添字に示すガス（この場合はアンモニア）存在下での出力電圧である。

【0022】さらに、このようにして定義される感度に対して $\Delta V(\text{NH}_3) / \Delta V(\text{H}_2)$ によりアンモニアに対する水素の感度比を表示する。以下に示す実験において、ガス濃度は、夫々アンモニアガスの場合50ppmに、水素、イソブタン、エタノールの場合その10倍の500ppmとされている。そのため、前述の感度比が1であっても対アンモニアガス感度は他のガスの10倍の感度となっている。

【0023】(ロ) ランタン

第二試験センサの金属酸化物半導体部に、ランタンを添加した場合の感度比 $(\Delta V(\text{NH}_3) / \Delta V(\text{H}_2))$ 、 $\Delta V(\text{NH}_3) / \Delta V(i-\text{C}_4\text{H}_{10})$ を表1に示した。この表においては、バナジウムの添加量を最適である2mol%とする他に0.5及び5mol%とした。

【0024】

【表1】

La 添加量 [mol%]		0	0.1	0.5	1	3	5
V : 2 mol%	H ₂	0.62	1.8	3.0	4.8	3.2	1.5
V : 0.5mol%	との感度比	0.43	1.3	2.1	3.5	1.6	0.63
V : 5 mol%	(NH ₃ /H ₂)	0.54	1.5	2.5	4.0	2.2	0.98
V : 2 mol%	i-C ₄ H ₁₀	0.23	0.32	0.40	0.52	0.51	0.39
V : 0.5mol%	との感度比	0.20	0.29	0.35	0.49	0.45	0.34
V : 5 mol%	(NH ₃ /i-C ₄ H ₁₀)	0.21	0.25	0.31	0.38	0.29	0.25

【0025】水素との最良の感度比を与えるのはランタンの添加量は、1mol%である。ここで、ランタンの添加量が0.1～3mol%の範囲であれば水素との感度比は実用上問題のない1以上に保つことができる。ただし、イソブタンとの感度比はランタンの添加だけでは改良されない。

【0026】(ハ) 鉛

(ロ)の金属酸化物半導体部に、鉛を添加した場合の感度比 $(\Delta V(\text{NH}_3) / \Delta V(\text{H}_2))$ 、 $\Delta V(\text{NH}_3) / \Delta V(i-\text{C}_4\text{H}_{10})$ を表2に示した。この表においては、バナジウムの添加量を最適である2mol%とする他に、0.5及び5mol%とし、さらにランタンの添加量を最適である1mol%とする他に、0.1及び3mol%とした。

【0027】

【表2】

Pb添加量 (mol%)			0	0.05	0.1	0.5	1	2	3
V:2mol%, La:1mol%									
		H ₂	4.8	5.3	5.9	6.5	5.8	3.7	1.9
1	1	との感度比	3.5	4.3	5.0	5.6	4.1	2.4	1.2
5	0.1	(NH ₃ /H ₂)	1.5	1.9	3.1	4.9	3.4	1.7	0.92
0.5	3		1.6	2.3	3.3	5.1	3.6	1.6	0.68
V:2mol%, La:1mol%									
		i-C ₄ H ₁₀	0.52	1.9	3.8	5.2	4.7	2.5	1.6
1	1	との感度比	0.48	1.7	3.6	4.9	4.1	1.9	1.0
5	0.1	(NH ₃	0.25	1.4	3.1	4.3	3.2	1.3	0.82
0.5	3	/i-C ₄ H ₁₀)	0.45	1.5	2.8	3.9	2.8	1.1	0.63

【0028】結果、水素に対しては試験した全範囲に渡って選択性の条件がクリアーされ、イソブタンに対しては、最良の感度比を与える鉛添加量は、約0.5～1mol%となった。また、鉛の添加量が0.05～2mol%の範囲であればイソブタンとの感度比は1以上に保つことができる。

【0029】〔触媒層〕以下に触媒層4に於ける添加物

の添加量及びその層厚さと、感度比 ΔV (NH₃) / ΔV (C₂H₅OH) との関係について説明する。

(二) タングステン

表3に添加物(担持物)としてタングステンを選択した場合の、添加量と感度比の関係が示されている。

【0030】

【表3】

W 添加量 (mol%)	0.1	0.5	1	2	3	5	10
C ₂ H ₅ OHとの感度比	0.82	1.6	3.2	4.1	3.0	1.4	0.75

【0031】結果、最良の感度比を与えるのは、タングステン添加量が約2mol%の場合である。ここで、タングステン添加量が0.5～5mol%の範囲であればアルコールとの感度比は1以上に保つことができ、その選択性が確保される。

【0032】次に、以上のように得られた最適のタング

ステン添加量(2mol%)の時、この触媒層(タングステン酸化物触媒層)の厚さを変化させて得られるアルコールとの感度比の変化を表4に示す。

【0033】

【表4】

厚さ (μm)	5	10	20	50	100	200
C ₂ H ₅ OHとの感度比	0.95	1.5	2.4	3.8	4.1	4.1

【0034】結果、最良の感度比を得るためには、タングステン酸化物触媒層の厚さが約50～200μm程度のときである。但し、この触媒層は300μm程度以上の厚さになると機械的強度が低下してしまう。よって、50～200μm程度とすることが最適である。

【0035】〔別実施例〕本願の別実施例を以下に箇条書きする。

(イ) 金属酸化物半導体部3におけるバナジウム、ランタン、鉛の添加方法としては、実施例において説明した含浸法以外に、上記酸化スズを得る過程で塩化スズ溶液にそれぞれの溶液を混合しておきアンモニア水により一緒に共沈させる方法により添加を行うことも可能であり、いかなる方法によってもよい。さらに、この金属の

添加段階において上記の実施例においてはアンモニウム塩や硝酸塩を使用した、使用する塩としては硝酸塩等要するに水溶性の塩であればいかなるものでもよい。

(ロ) さらに、前述の実施例において触媒層4の担体として、これがアルミナである場合を示したが、アルミナ他、シリカ、シリカアルミナ、ゼオライトのいずれか、あるいはこれらの複数からこの担体を構成してもよい。

(ハ) 前述の実施例において触媒層4に担持される担持物としてタングステンの場合を示したが、これはモリブデンであってもよい。

表3に示すタングステンの感度結果に相当するモリブデンの結果を表5に示す。

【0036】

【表5】

Mo添加量 (mol%)	0.1	0.5	1	2	3	5	10
C ₂ H ₅ OHとの感度比	0.78	1.5	2.4	3.6	2.5	1.3	0.70

【0037】結果、最良の感度比を与えるのはモリブデン添加量が約2mol%の場合である。又、添加量が0.5～5mol%の範囲であればアルコールとの感度比は1以上に保つことができ、その選択性が確保される。

(二) さらに、上記の実施例においては図1に示すように熱線型のセンサ構成を示したが、図7、図8に示すようにセンサ構成を基板型としてもよい。図7は前述の熱線型の構成を貴金属コイルの代わりに矩形波形状に成型した電極10を採用し、この電極10に対してその下面側に基板部11と上面側に金属酸化物半導体部12を形成し、さらにその上面に触媒層13を形成したものである。この例の場合は、センサ1の加熱は電極10の発熱によっておこなわれる。一方、図8に示すものは図7の構成においてセンサの加熱用に、特別の加熱用ヒータ14を設けたものである。

【0038】尚、特許請求の範囲の項に図面との対照を便利にするために符号を記すが、該記入により本発明は添付図面の構成に限定されるものではない。

【図面の簡単な説明】

【図1】本願の半導体式アンモニアガスセンサの構成を示す図

【図2】検出用回路の構成を示す図

10. 【図3】本願の半導体式アンモニアガスセンサの温度特性を示す図

【図4】本願の半導体式アンモニアガスセンサのガス濃度特性を示す図

【図5】本願の半導体式アンモニアガスセンサの応答性を示す図

【図6】バナジウム添加量と第二試験センサの感度特性を示す図

【図7】本願の半導体式アンモニアガスセンサの別実施例の構成を示す図

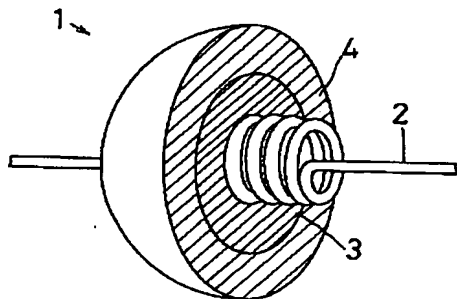
20 【図8】本願の半導体式アンモニアガスセンサのさらなる別実施例の構成を示す図

【符号の説明】

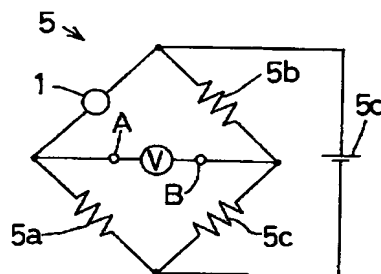
3 金属酸化物半導体部

4 触媒層

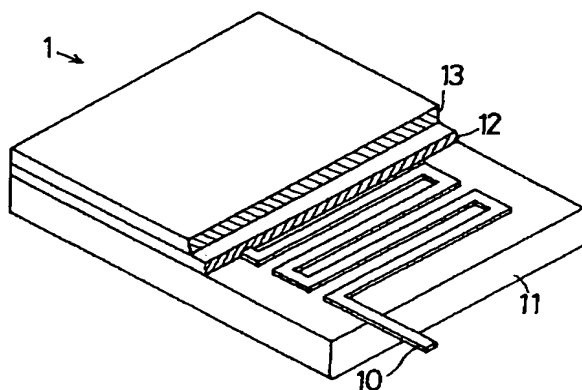
【図1】



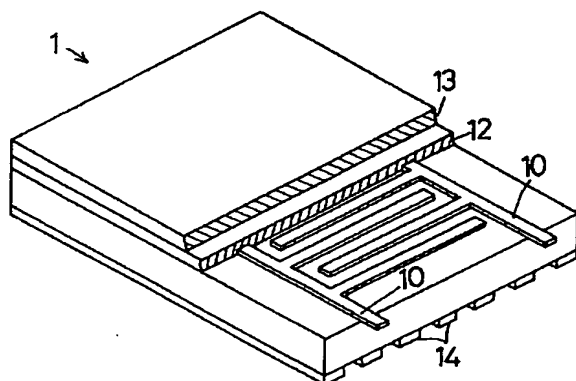
【図2】



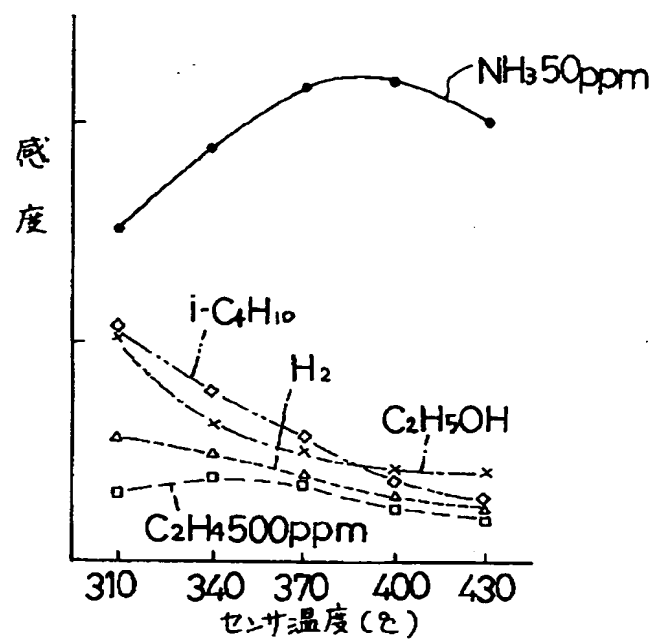
【図7】



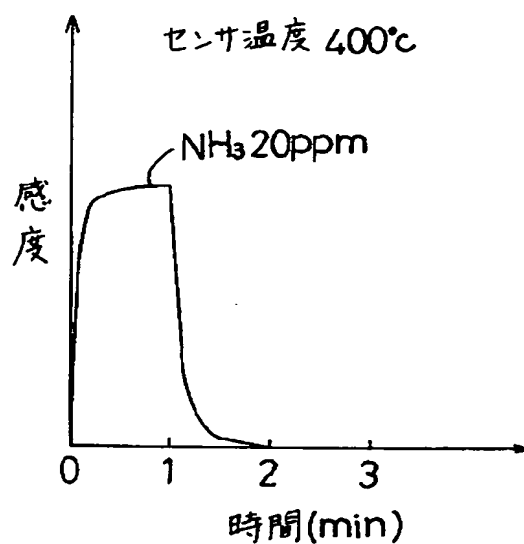
【図8】



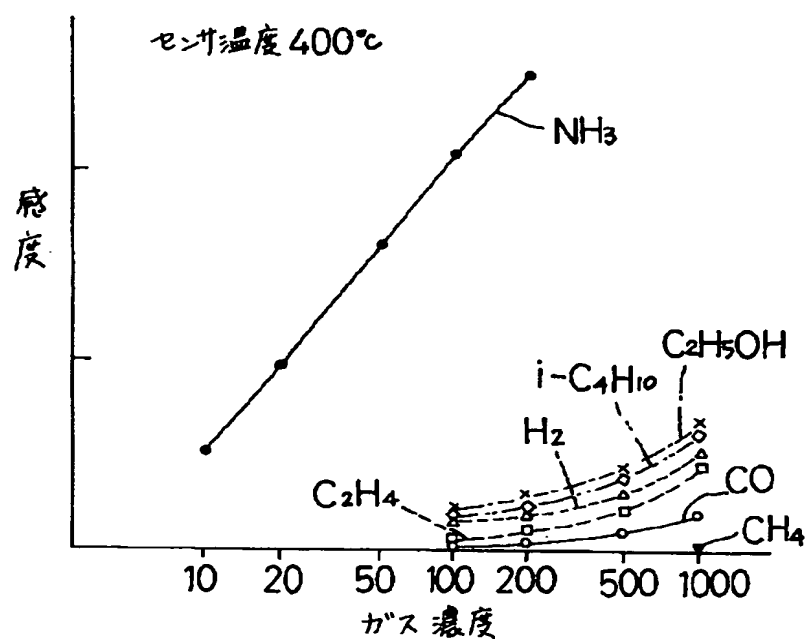
【図3】



【図5】



【図4】



【図6】

